Ueber die Verwandlung der fetten Säuren in die Alkohole der parallelstehenden Reihe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. Adolph Strecker,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität Tübingen,

vorgelegt von

Otto Veiel

aus Ravensburg.

Tübingen, 1866.

Druck von Heinrich Laupp.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550015_0045

Bei der Oxydation der Fette, Galle und ähnlicher Körper erhält man flüchtige fette Säuren, und zwar in der Regel ein Gemenge von allen Gliedern der homologen Reihe, von der Caprinsäure $C_{20} H_{20} O_4$ bis zur Ameisensäure $C_2 H_2 O_4$. Es ist nun wahrscheinlich, dass die niederen Glieder der Reihe durch Oxydation der höheren Glieder entstehen. Da sich jedes höherstehende Glied von dem vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von $C_2 H_2$ unterscheidet, so kann es also durch Aufnahme von 6 Aeq. Sauerstoff unter Austritt von 2 Aeq. CO_2 und 2 Aeq. HO in das nächst niedere Glied verwandelt werden;

z. B.: Valeriansäure $C_{10} H_{10} O_4 + 6O$

$= $ Buttersäure $C_8 H_8 O_4 + 2CO_2 + 2HO$.

Versuche von Kolbe[1]) haben gezeigt, dass die fetten Säuren oder deren lösliche Salze durch den elektrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoff in der Art oxydirt werden, dass sie sich in das Alkoholradikal des nächstniederen Gliedes, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegen; aus Valeriansäure z. B. entsteht Butyl $C_8 H_9$ und ausserdem durch weitere Oxydation des Butyl's Butylen

---

1) Ann. Chem. Pharm. B. LXIX. S. 259.

$C_8 H_8$. Es war nun denkbar, dass unter andern Umständen aus den Radikalen Butyl und Butylen die denselben entsprechenden Alkohole sich erhalten liessen, welche ihrerseits wieder durch weitere Oxydation in niedrigere Glieder derselben homologen Reihe übergiengen.

Für die aromatischen Säuren, welche der Einwirkung von Oxydationsmitteln stärkeren Widerstand darbieten, als die fetten Säuren, ist in der That eine solche Verwandlung schon nachgewiesen worden. Die Versuche von Möller und Strecker[1]) haben gezeigt, dass die Alphatoluylsäure $C_{16} H_8 O_4$ beim Erhitzen mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure in die homologe Benzoësäure $C_{14} H_6 O_4$ übergeht.

Vorläufige Versuche mit einigen fetten Säuren, welche Professor Strecker angestellt hatte, hatten ihm gezeigt, dass bei der Oxydation derselben mit Braunstein und Schwefelsäure ein flüchtiges ätherartiges Produkt auftritt. Herr Märker hat sich schon vor einigen Jahren im Laboratorium zu Tübingen oberflächlich mit der Untersuchung der bei der Oxydation der Buttersäure auftretenden Produkte beschäftigt. Seine Untersuchung ergab indessen, dass bei der Zersetzung des Aethers mit Kali ausser Buttersäure auch Valeriansäure auftritt, welches Resultat voraussichtlich seine Erklärung darin finden kann, dass die angewandte Buttersäure mit Valeriansäure verunreinigt war.

---

1) Ann. Chem. Pharm. B. CXIII. S. 68.

Bevor ich daher die Oxydationsprodukte der Buttersäure genauer untersuchen konnte, musste ich mich von der Reinheit derselben überzeugen. Die von E. Merck in Darmstadt bezogene Buttersäure war sehr unrein, sie mischte sich zwar mit wenig Wasser ohne Trübung, mit ungefähr dem gleichen Volum Wasser geschüttelt trübte sie sich sehr stark und trennte sich nach einiger Zeit in zwei Schichten, eine untere wässrige und eine obere ölige. Ich trennte beide durch einen Scheidetrichter. Die untere Flüssigkeit war fast reine Buttersäure, in Wasser gelöst, da die Valeriansäure und Capronsäure in Wasser nur in sehr geringer Menge löslich sind. Ich sättigte die wässrige Buttersäure mit kohlensaurem Baryt, filtrirte, liess den grössten Theil auskrystallisiren, goss die Mutterlauge ab und presste zwischen Löschpapier. Nach dem Trocknen bei 100^0 zeigte die Analyse die Zusammensetzung des buttersauren Barytes:

I. 0,4603 Gramm Substanz gab 0,2912 $BaO\ CO_2$
II. 0,2950 „ „ „ 0,1866 „ „

Berechnet:	Gefunden:	
$C_8\, H_7\, Ba\, O_4$	I.	II.
44,08 pCt. Ba.	44,01	44,0

Die obere ölige Schichte, welche Valeriansäure neben Capronsäure enthielt, trennte ich theilweise durch fraktionirte Destillation; die ersten Antheile des Destillates waren wesentlich reine Valeriansäure, wie die folgenden Analysen des wie oben dargestellten Barytsalzes zeigten:

I.	0,5034	Gramm Substanz	gab	0,2923	BaO	CO_2
II.	0,4265	„ „	„	0,2475	„	„

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{10}H_9BaO_4$	I.	II.
40,44 pCt. Ba.	40,38	40,32.

Die mittleren Antheile des Destillates wurden entfernt, der Rest für sich gesammelt und mit BaO CO_2 gesättigt. Das Salz zeigte die Zusammensetzung des capronsauren Barytes:

I.	0,4925	Gramm Substanz	gab	0,2647	BaO	CO_2
II.	0,5210	„ „	„	0,2802	„	„

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{12}H_{11}BaO_4$	I.	II.
37,36 pCt. Ba.	37,38	37,4.

Eine später von Merck unter dem Namen „Acidum butyricum purissimum" bezogene Säure erwies sich als wesentlich rein. Sie liess sich mit wenig Wasser mischen, mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser zeigte sie eine geringe Trübung, welche auf Zusatz von mehr Wasser wieder vollständig verschwand. Um diese Säure zu meinem Zwecke benützen zu können, rektificirte ich sie, entfernte die ersten Antheile des Destillates und sammelte die bei 157° bis 160° übergehende Portion, welche ungefähr drei Viertheile des Ganzen betrug, für sich auf. Diese Säure erwies sich nun auch als vollkommen rein. Die Analyse des durch Sättigen mit Kali und Versetzen mit salpetersaurem Silberoxyd daraus dargestellten Silbersalzes zeigte die Zusammensetzung des buttersauren Silberoxydes:

I.	0,2065 Gramm Substanz	gab	0,1140 Ag.	
II.	0,1838 „ „	„	0,1015 „	
	Berechnet:		Gefunden:	
	$C_8 H_7 Ag O_4$		I.	II.
	55,38 pCt. Ag.		55,2	55,22.

Zur Trennung der Buttersäure von der Valeriansäure kann man das Princip der partiellen Sättigung und hierauf folgenden Destillation anwenden. Liebig [1]) gibt an, dass bei der Destillation eines Gemenges von Essigsäure und Buttersäure, welches zum Theil mit Kali gesättigt ist, die Buttersäure mit den Wasserdämpfen übergeht, während die Essigsäure an Kali gebunden zurückbleibt; es beruht dies wahrscheinlich auf der Bildung eines sauren Salzes der Essigsäure mit Kali, denn bei Anwendung von Natron, welches kein solches Salz zu bilden vermag, geht umgekehrt bei der Destillation Essigsäure über. Ferner heisst es ebendaselbst, dass bei der Destillation eines Gemenges von Buttersäure und Valeriansäure, welches theilweise mit Alkali gesättigt ist, Buttersäure übergehe und Valeriansäure an Alkali gebunden zurückbleibe.

Meine Versuche stehen jedoch hiemit in direktem Widerspruch; als ich nämlich Buttersäure mit kohlensaurem Kali sättigte, eine ungefähr äquivalente Menge Valeriansäure zusetzte und der Destillation unterwarf, giengen alsbald mit den Wasserdämpfen Oeltropfen über,

---

1) Ann. Chem. Pharm. B. LXXI. S. 355.

Ich setzte die Operation so lange fort, bis die überdestillirende Flüssigkeit kaum mehr sauer reagirte, sättigte das ganze Destillat mit Kali und stellte das Silbersalz daraus dar, welches die Zusammensetzung des valeriansauren Silberoxydes zeigte. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,2585 Gramm Substanz gab 0,1330 Ag.

II. 0,2313 „ „ „ 0,1190 Ag.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{10} H_9 Ag O_4$	I.	II.
51,67 pCt. Ag.	51,46	51,44.

Ebenso verhält es sich, wenn man zur partiellen Sättigung Natron statt Kali anwendet, oder wenn man zuerst die Valeriansäure sättigt und erst nachher die Buttersäure zusetzt.

Oxydations-Producte der Buttersäure und Valeriansäure durch Braunstein und Schwefelsäure.

In einer Mischung von Braunstein und Schwefelsäure, die man gelinde erwärmt hat, wird Buttersäure beim Eintröpfeln mehr oder weniger lebhaft oxydirt. Ist die Schwefelsäure zuvor mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt worden, so bekommt man ein Destillat, auf welchem eine ätherartige Flüssigkeit schwimmt. Nimmt man die Schwefelsäure ganz concentrirt, so ist die Einwirkung ungemein heftig, es entwickeln sich Ströme von Kohlensäure und es gelingt selbst bei guter Abkühlung nicht, in der Vorlage eine Flüssigkeit condensirt zu erhalten. Bei grösserer Verdünnung der Schwefelsäure dagegen verlangsamt sich die Einwirkung bedeutend und die Ausbeute an ätherartigem Produkte nimmt ebenfalls ab.

Ich brachte daher eine Mischung von gleichen Volumtheilen englischer Schwefelsäure und Wasser in eine tubulirte Retorte und setzte ungefähr den sechsten Theil ihres Gewichtes gepulverten Braunstein zu; durch den Tubulus liess ich einen Scheidetrichter mittelst eines Korkes mit seinem unteren Ende bis etwa in die Mitte der Retorte hineinragen, die Retorte selbst richtete

ich etwas aufwärts und verband sie mit einem abwärts gehenden Liebig'schen Kühlrohr. Nachdem der Apparat so vorgerichtet war, erhitzte ich mit einer Gasflamme die Mischung in der Retorte zum Kochen und liess nun so lange aus dem Scheidetrichter tropfenweise reine Buttersäure zufliessen, bis eine hellere Färbung der Mischung anzeigte, dass der Braunstein grösstentheils reducirt war, dann kochte ich noch einige Zeit, ohne Buttersäure zutröpfeln zu lassen, um alles Flüchtige in das Destillat zu bekommen, unterbrach die Operation und setzte sie mit einer frischen Mischung wieder fort.

Man muss Sorge tragen, dass die gebildeten Produkte sogleich abdestilliren, und daher das Kühlrohr abwärts richten, weil sie sonst weitergehende Zersetzung in Kohlensäure und Wasser erleiden; andererseits muss aber doch die Retorte aufwärts gerichtet sein, damit die schwerer flüchtige Buttersäure möglichst zurückfliesst und der weiteren Einwirkung ausgesetzt wird. Von Zeit zu Zeit lässt man durch den Scheidetrichter etwas Wasser in die Retorte tröpfeln, um das abdestillirende wieder zu ersetzen.

Das Destillat, welches aus zwei Schichten besteht, unten Wasser und die unzersetzt übergegangene Buttersäure, oben das gesuchte ätherische Produkt, neutralisirte ich nun vorsichtig mit kohlensaurem Natron und destillirte den Aether mit den Wasserdämpfen ab. Den Rückstand dampfte ich ein und verarbeitete ihn wieder auf Buttersäure durch Zersetzung mit Schwefelsäure.

Dieses Destillat besteht ebenfalls aus zwei Schichten, unten Wasser, welches etwas Aether gelöst enthält, und oben reiner Aether; das Wasser entfernte ich grösstentheils mittelst einer Pipette, den Rest durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium. Aus dreiviertel Pfund Buttersäure erhielt ich ungefähr eine Unze Aether. Den Aether rektificirte ich nun noch einmal für sich mit eingesenktem Thermometer im Schwefelsäurebad. Er fieng bei 116° C. an zu kochen, das Thermometer stieg fortwährend langsam, blieb bei 130° einige Sekunden constant, stieg aber dann wieder bis 145°, so dass an eine fraktionirte Destillation bei der geringen Quantität nicht zu denken war. Es ergibt sich also schon aus der Siedepunktsbestimmung, dass dieser Körper nicht homogen, sondern ein Gemenge mehrerer Aetherarten ist; ebenso zeigt dies seine Zusammensetzung. Die Verbrennungen, welche ich von diesem Aethergemenge machte, ergaben folgende Zusammensetzung desselben:

I. Verbrennung.

Angewandte Substanz:	0,2150	Gramm.	
gab Kohlensäure	0,4950	„	C 62,79 pCt.
„ Wasser	0,2095	„	H 10,81 pCt.

II. Verbrennung.

Angewandte Substanz:	0,1725	Gramm.	
gab Kohlensäure	0,4010	„	C 63,36 pCt.
„ Wasser	0,1675	„	H 10,77 pCt.

	Berechnet:		Gefunden:	
	$C_{13} H_{13} O_4$		I.	II.
Kohlenstoff	63,41	pCt.	62,79	63,36
Wasserstoff	10,56	pCt.	10,81	10,77
Sauerstoff	26,03	pCt.	26,40	25,87.

Da nun nach dem Gesetze der paaren Atomzahlen ein Körper $C_{13} H_{13} O_4$ nicht existiren kann, so ist dies neben der Siedepunktsbestimmung der zweite Beweis dafür, dass er ein Gemenge zweier oder mehrerer Aetherarten ist.

Nun blieb noch die Frage zu beantworten, ob darin nur Buttersäure allein enthalten sei, oder ob bei der Oxydation auch andere Säuren entstanden seien, welche sich dann mit den gebildeten Alkoholradikalen zu Aetherarten verbunden hätten. Zu dem Behufe löste ich etwas von dem Aether in Alkohol auf, setzte soviel Wasser zu, als ohne Trübung geschehen konnte, und digerirte mit Kalihydrat, setzte später noch mehr Wasser zu, kochte, um die Alkohole zu verdampfen, neutralisirte hierauf mit Salpetersäure und stellte wie früher das Silbersalz der betreffenden Säure dar. Die Analyse desselben ergab die Zusammensetzung des buttersauren Silberoxydes:

I. 0,2062 Gramm Substanz gab 0,1150 Ag.
II. 0,1860 „ „ „ 0,1035 Ag.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_8 H_7 Ag O_4$	I.	II.
55,38 pCt. Ag.	55,77	55,64.

Das Resultat dieser Untersuchung ist also, dass

bei der Oxydation der reinen Buttersäure durch eine Mischung von Braunstein und Schwefelsäure ein Gemenge mehrerer Aetherarten erhalten wird, welche verschiedene Alkoholradikale, aber dasselbe Säureradikal, nämlich Butyryl, enthalten. Durch Zersetzung mit Kali liessen sich die Alkohole von der Buttersäure trennen, aber die geringe Menge des erhaltenen Produktes erlaubte keine weitere Untersuchung derselben. Nach dem Siedepunkt des Aethers scheint die Hauptmenge desselben aus Buttersäure-Propyläther $C_{14}H_{14}O_4$ zu bestehen, welcher nach Kekulé um 130° siedet, dagegen sind natürlich auch niederere Glieder, z. B. Buttersäure-Aethyläther beigemengt.

Die Valeriansäure verhält sich der Buttersäure ähnlich, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie bei der gleichen Behandlung nur eine einzige Aetherart liefert, aber in viel geringerer Menge, nämlich Valeriansäure-Methyläther $C_{12}H_{12}O_4$. Die Darstellung dieses Aethers geschieht auf dieselbe Weise, wie oben bei der Buttersäure angegeben. Eine Siedepunkts-Bestimmung zu machen, war, wegen der äusserst geringen Ausbeute, welche aus einem halben Pfund Valeriansäure ungefähr eine Drachme betrug, nicht möglich. Die Verbrennungen ergaben folgende Zusammensetzung:

I. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,3192	Gramm.	
gab Kohlensäure	0,7220	„	C 61,71 pCt.
„ Wasser	0,3072	„	H 10,69 pCt.

II. Verbrennung.

Angewandte Substanz	0,2895	Gramm.		
gab Kohlensäure	0,6570	„	C 61,86 pCt.	
„ Wasser	0,2805	„	H 10,76 pCt.	

Berechnet:		Gefunden:	
$C_{12}H_{12}O_4$		I.	II.
Kohlenstoff	62,06 pCt.	61,71	61,86
Wasserstoff	10,34 pCt.	10,69	10,76
Sauerstoff	27,60 pCt.	27,60	27,38.

Aus diesem Aether stellte ich nun auf dieselbe Weise wie oben das Silbersalz der darin enthaltenen Säure dar. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des valeriansauren Silberoxydes:

I. 0,0500 Gramm Substanz gab 0,0255 Ag.
II. 0,0550 „ „ „ 0,0280 Ag.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{10}H_9AgO_4$	I.	II.
51,67 pCt. Ag.	51,0	50,9

Da nun in diesem Aether nur Valeriansäure enthalten ist und nach Abzug der Elemente des Valeriansäureanhydrides $C_{10}H_9O_3$ die Elemente des Oxydes des niedersten Alkoholradikales dieser Reihe, Methyloxyd C_2H_3O übrig bleiben, so steht auch ohne die Siedepunktsbestimmung fest, dass das aus der Valeriansäure erhaltene Produkt kein Gemenge mehrerer Aetherarten, sondern ein homogener Körper ist. Während bei der Buttersäure die Oxydation sich auf Abspaltung von zwei oder vier Aequivalenten Kohlenstoff beschränkt,

werden bei der Valeriansäure sogleich acht Aequivalente Kohlenstoff oxydirt.

Bei der Destillation von Essigsäure mit Braunstein und Schwefelsäure findet zwar auch eine Oxydation derselben statt, das Destillat gibt auch einen ätherischen Geruch zu erkennen, aber es scheidet sich weder sogleich, noch nach dem Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Natron und darauf folgender Destillation eine ölige Schichte ab. Es scheint daher, dass eine geringe Menge eines Aethers gebildet wird, dass aber die grösste Menge der Essigsäure eine weitergehende Zersetzung erleidet.

Da möglicherweise der Destillations-Rückstand in der Retorte neuentstandene nicht flüchtige Produkte organischer Natur enthalten konnte, filtrirte ich denselben nach dem Verdünnen mit Wasser ab, kochte längere Zeit, um die flüchtigen Säuren vollends zu entfernen, fällte mit kohlensaurem Natron das gelöste schwefelsaure Manganoxydul aus, filtrirte und dampfte im Wasserbad zur Trockene ab. Eine Probe erhitzte ich zum Glühen, konnte aber keine Schwärzung bemerken; eine zweite behandelte ich mit Aether, filtrirte ab und verdampfte, es blieb kein Rückstand. Es treten also hiebei nur flüchtige Körper als Oxydationsprodukte auf.

---

werden bei der Verbrennung [illegible] Aequivalente Kohlenstoff oxydirt.

Bei der Destillation von [illegible] mit Braunstein und Schwefelsäure findet [illegible] ebenfalls eine Oxydation derselben statt; das Destillat gibt noch einen [illegible] Geruch zu erkennen, aber es scheidet sich nicht an, [illegible] nach dem Sättigen der freien Säure mit kohlensaurem Natron und darauf folgender Destillation eine ölige Schichte ab. Es scheint, dass nur eine geringe Menge eines Aethers gebildet wird, und dass die grösste Menge der Essigsäure eine weitere Zersetzung erleidet.

Um [illegible] der Destillations-Rückstände [illegible] mit Wasser [illegible] um die [illegible] ferner, fällte mit kohlensaurem Natron [illegible] schwefelsaure Manganoxydul aus, filtrirte und dampfte im Wasserbad zur Trockne ein. Eine Probe erhitzte ich zum Glühen, konnte aber keine Schwärzung bemerken; eine zweite behandelte ich mit Aether, filtrirte ab und verdampfte, es blieb kein Rückstand. Es treten also bloss nur flüchtige Körper als Oxydationsproducte auf.